

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-173170

(43)Date of publication of application : 21.06.1994

(51)Int.Cl.

D06M 15/55
D06M 15/643

(21)Application number : 04-350669

(71)Applicant : SUMIKA HERCULES KK

(22)Date of filing : 04.12.1992

(72)Inventor : MARUYAMA KUNIO
KOIDE RYUICHI

(54) SIZING AGENT COMPOSITION FOR REINFORCING FIBER

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the subject aqueous sizing agent composition containing a specific modified epoxy resin and a water-soluble penetrant as essential components and uniformly penetrable to the inner part of a hydrophobic reinforcing fiber.

CONSTITUTION: This sizing agent is produced by compounding (A) a water-soluble and/or self-emulsifiable modified epoxy resin such as polyether adduct of an epoxy resin, epoxidized product of the adduct or epoxidized polyether derivative of a dihydroxy compound with (B) 0.05-5wt.% (based on the resin) of a penetrant composed of a water-soluble fluorinated alkyl compound and/or a water-soluble polysiloxane. The surface tension of the compounded composition is ≤ 40 dyne/cm at 20° C at a concentration of 1wt.%. In the case of self-emulsifiable modified epoxy resin, the emulsion has a particle diameter of $\leq 0.5\mu$ m and is free from particles of $\geq 3\mu$ m diameter. Reinforcing fiber for composite material such as carbon fiber and aramid fiber can be uniformly sized with the sizing agent to the inner part of the fiber to increase the collectability and improve the adhesivity to the matrix resin.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-173170

(43)公開日 平成6年(1994)6月21日

(51)Int.Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

FI

技術表示箇所

D 0 6 M 15/55
15/643

D 0 6 M 15/ 55
15/ 643

審査請求 未請求 請求項の数2(全 11 頁)

(21)出願番号 特願平4-350669

(22)出願日 平成4年(1992)12月4日

(71)出願人 591261107

住化ハーキュレス株式会社

大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号

(72)発明者 丸山 国夫

岡山県岡山市益野町432番地の7

(72)発明者 小出 隆一

奈良県北葛城郡河合町星和台2丁目11番2号

(74)代理人 弁理士 安達 光雄 (外1名)

(54)【発明の名称】 補強繊維用サイジング剤組成物

(57)【要約】 (修正有)

【目的】 多数本の単繊維の集束体からなる補強繊維束の内部まで均一にサイジングし得るサイジング剤組成物を提供すること、並びに引火性や人体に有害な溶剤を用いることなく疎水性の補強繊維束の内部まで短時間で均一に浸透させることの出来る新規な水系サイジング剤組成物を提供することにある。

【構成】 水溶性若しくは水に対して自己乳化性のあるエポキシ樹脂変成体に、水溶性フッ素化アルキル化合物及び水溶性ポリシロキサン化合物からなる浸透剤を0.05～5.0重量%含有してなるサイジング剤組成物であって、その1重量%水系溶液の20℃における表面張力を40dyne/cm以下にすることの出来るサイジング剤組成物であり、水に対して自己乳化性のあるエポキシ樹脂変成体の場合はエマルジョンの平均粒子径が0.5ミクロン以下であり、かつ3ミクロン以上の粒子を含まないサイジング剤組成物とする。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 水溶性若しくは水に対して自己乳化性のあるエポキシ樹脂変成体と、水溶性フッ素化アルキル化合物及び／又は水溶性ポリシロキサン化合物からなる浸透剤とを必須成分とし、該浸透剤を該エポキシ樹脂変成体に対して0.05～5.0重量%配合してなるサイジング剤組成物であって、上記サイジング剤組成物の1重量%水系溶液の表面張力が、20℃において40dyne/cm以下であり、かつ水に対して自己乳化性のあるエポキシ樹脂変成体にあつてはその水系溶液におけるエマルジョンの平均粒子径が0.5ミクロン以下であり、かつ3ミクロン以上の粒子を含まないことを特徴とする補強繊維用サイジング剤組成物。

【請求項2】 水溶性若しくは水に対して自己乳化性のあるエポキシ樹脂変成体が、エポキシ樹脂にポリエーテルを付加した化合物、又はエポキシ樹脂にポリエーテルを付加した後更にエポキシ化した化合物、又はジヒドロキシ化合物のポリエーテル誘導体をエポキシ化した化合物であることを特徴とする請求項1の補強繊維用サイジング剤組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、炭素繊維、アラミド繊維、芳香族ポリエステル繊維、ガラス繊維、アルミナ繊維等の複合材料用補強繊維に用いるサイジング剤組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】複合材料に用いられる炭素繊維、アラミド繊維等の各種の補強繊維は、一般に数百本以上の細い単繊維の集合体からなるマルチフィラメント又はトウ状のものであり、これを一方向に引き揃えたシート状加工物又は織物やフィラメントワイディング用トウとして用いられる。これらの加工工程においては補強繊維束の毛羽立ちローラーへの巻き付きを抑制し、取り扱いを容易ならしめるため、繊維束の製造工程若しくは複合材料として加工する前工程においてサイジング剤が付与される。

【0003】補強繊維用サイジング剤としては多くの提案がなされている。この目的に用いられるサイジング剤としては水溶性高分子やエポキシ樹脂等を使用するものが多い。これらのサイジング剤は多くの場合アセトン、パークレン等の有機溶剤に溶解したり或は水系エマルジョンとして利用されている。

【0004】しかしながら有機溶剤を用いる場合は作業環境や安全性の面で特別な配慮が必要とされる。その点で水溶液又は水系の分散液や乳化液（エマルジョン）として用いるのが有利であるが、通常補強繊維が疎水性であるためにサイジング剤を短時間に補強繊維束の内部にまで均一に付着させるのは困難であった。

【0005】例えば特公昭62-11112においては

界面活性剤を含有する熱硬化性樹脂若しくは熱可塑性樹脂からなるエマルジョン型サイジング剤が提案されている。

【0006】併しながらこれらのサイジング剤にあつては、そのエマルジョンの粒子径、溶液の表面張力が適切でないため、数千本以上もの単繊維からなる太い繊維束においては、短時間に繊維束の内部まで均一にサイジング剤を付与するのには満足出来得るものとは言えない。

【0007】それがためにこれらを用いて得られた炭素繊維束は、一方向性プリプレグを製造する前工程において、繊維束を幅広く広げるとサイジング剤が付着していない部分が毛羽立つという欠点を有しており、高品質のプリプレグを得るのが困難である。

【0008】このような欠点を解決するためにはサイジング剤の組成やその水溶液の物理化学的な性質を改善する必要がある。即ちエマルジョン粒子の大きさや溶液の浸透性を改善するための方策が必要となるが、未だこれについて満足し得る具体的な提案はなされていない。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】本発明者等は、かかる欠点を改良するため、水溶性エポキシ樹脂の開発や、水系エマルジョンの粒子径を小さくする方法、水系溶液の表面張力を下げる方法等について幅広く検討を行った結果本発明に到達した。

【0010】即ち本発明の目的は、多数本の単繊維の集合体からなる補強繊維束の内部に位置する繊維まで容易にサイジングし得るサイジング剤組成物を提供することにある。

【0011】更に詳しくは、引火性や人体に有害な溶剤を用いることなく、かつ疎水性の補強繊維束の内部まで短時間に、かつ実用上問題とならない程度まで均一にサイジング剤を付着させることが出来、更に補強繊維とマトリックス樹脂の接着性をも妨げることのない好適なサイジングを行うことを可能ならしめるサイジング剤組成物を提供することにある。

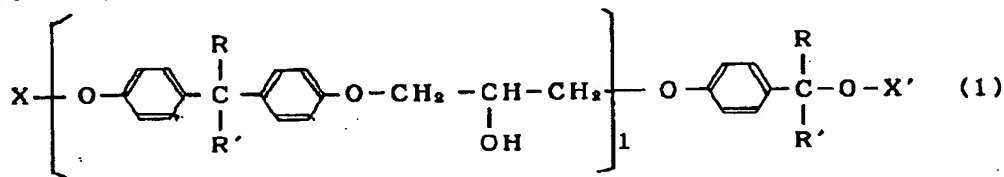
【0012】

【課題を解決するための手段】上述した本発明の目的は、水溶性若しくは水に対して自己乳化性のあるエポキシ樹脂変成体と、水溶性フッ素化アルキル化合物及び／又は水溶性ポリシロキサン化合物からなる浸透剤とを必須成分とし、該浸透剤を該エポキシ樹脂に対して0.05～5.0重量%配合してなるサイジング剤組成物であつて、該サイジング剤組成物の1重量%水系溶液の表面張力が20℃において40dyne/cm以下であり、かつ、水に対して自己乳化性のあるエポキシ樹脂変成体にあつてはその水系溶液におけるエマルジョンの平均粒子径が0.5ミクロン以下であつて、3ミクロン以上の粒子を含まない補強繊維用サイジング剤組成物によって効果的に達成される。

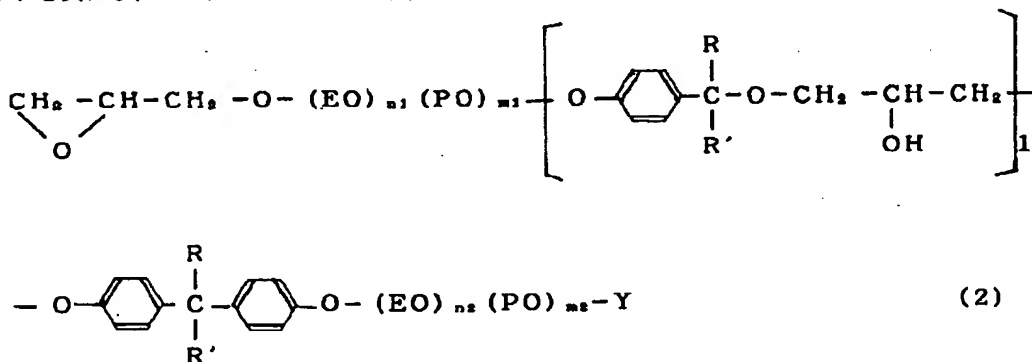
【0013】以下本発明を詳述するが本文中に使用する

【0018】そしてこれらの有機溶剤と水との混合比率は有機溶剤の種類によっても異なるが少なくとも水は50重量%以上、好ましくは70重量%以上含まれることが必要である。

【化1】



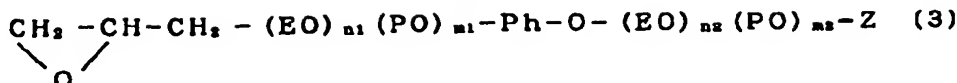
【化2】



【0026】式中R、R'、n1、n2、m1、m2、 50 EO、PO及びlは前述した通りであり、Yは水素又は

グリシジル基を表わす。

【0027】



【0028】式中Phはビスフェノール、ジフェノール、ジヒドロキシベンゼン、ジヒドロキシシクロヘキサン、ジヒドロキシナフタレン、ジヒドロキシアントラセン等の如き分子内に2個の水酸基を有する2価芳香族又は脂環式基を表わし、 $n1$ 、 $n2$ 、 $m1$ 、 $m2$ 、EO及びPOは前述した通りであり、Zは水素、グリシジル基又は $-\text{CH}_2 - \text{CH}(\text{OH}) - \text{CH}_2 - \text{N}(\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})_2$ を表わす。

【0029】前記一般式(1)、(2)、(3)等で示される親水性エポキシ樹脂変成体は、エポキシ樹脂の親水性を増すために導入されたポリエーテルがエチレンオキサイドの単独重合物(重合度4~100)、或はプロピレンオキサイドとのブロック又はランダム共重合物からなるものである。1分子中のエポキシ環0~2個を有するエポキシ化合物が好適であり、親水性のエポキシ樹脂変成体に変換した後においても1分子中に3個以上のエポキシ環を含有するものではサイジング剤として用いるにはゲル化が起こりやすく好適ではない。

【0030】ここにおいてエポキシ樹脂変成体が水溶性であるか又は自己乳化性であるかは、親水性を高めるために導入されるEOやPOの付加モル数とエポキシ樹脂の化学構造によって異なるため一義的に決めることは困難であるが、概ねEOやPOの付加モル数が4~8で自己乳化性、9以上で水溶性に転換するものが多い。

【0031】水溶性若しくは自己乳化性のエポキシ樹脂変成体を用いる本発明にあっては、特にエポキシ樹脂を乳化させるための乳化剤や、出来た乳化物粒子(エマルジョン粒子)を安定に保つための乳化安定剤(エマルジョン安定剤)は必要としないが、少量の乳化剤やエマルジョン安定剤を配合するのは差し支えない。但し後述する如くサイジング剤組成物の1重量%水系溶液の20℃における表面張力を40dyne/cm以下に保持し得る範囲の添加でなければならないのは言うまでもない。

【0032】乳化剤若しくはエマルジョン安定剤としてはポリオキシエチレンアルキルエーテル、或はEOとPOのブロック共重合体とのアルキルエーテル等が良く用いられ、その添加量は通常1~20重量%程度の範囲で

*【化3】

*

ある。

【0033】エポキシ樹脂変成体が自己乳化性である、水系溶液がエマルジョン状態にあるもの(以下エマルジョン型サイジング剤と略す)においては、エマルジョンの粒子の大きさがサイジング剤としての機能に大きく影響するため、その平均粒子径は0.5ミクロン以下でありかつ3ミクロン以上の粒子を実質的に含まないものでなければならない。

【0034】通常補強繊維束は直径が10ミクロン或はそれ以下の細い繊維の集合体で構成されているため補強繊維に張力が掛かった状態では単繊維間の隙間は極度に狭く、3ミクロン以上の粒子は繊維束の表面に付着するだけで繊維束の内部には容易に浸透しないため、内部に位置する単繊維にまで均一サイジングすることはきわめて困難である。

【0035】更に特公平4-8542に記載のような水溶性エポキシ樹脂を用いたサイジング剤であっても、通常工業的に行われている10秒以下の短時間のサイジング工程では、数百本以上の単繊維からなるマルチフィラメントやトウ状のものにおいては、水の高い表面張力と補強繊維の疎水性に妨げられて内部にまで十分浸透させるのは困難である。

【0036】これを克服するためにはサイジング剤組成物水系溶液の表面張力を適切な範囲にまで下げることが必要であるが、本発明のサイジング剤組成物では、後述する如く特定な水溶性の浸透剤が効果的に寄与している。

【0037】本発明では浸透剤として用いる水溶性フッ素化アルキル化合物又は水溶性ポリシロキサン化合物を使用する、これらの代表例としては下記一般式(4)、(5)で示される化合物が好適に用いられるが、これに限定されるものではなく、水系溶液の表面張力を好適に低下せしめることが出来るものであれば良い。

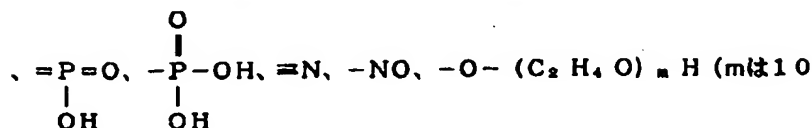
【0038】

【化4】



(4)

式中nは3~20の整数を表わし、mは1~3の整数を表わし、Aは-SO₂H



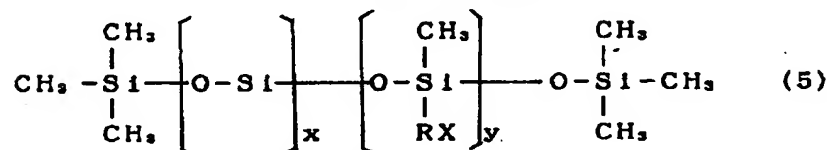
~100の整数を表わす)、-SO₂NH₂、-COOH、-COONH₄、



を表わし、Rはアルキル基又はフェニル基を表わす。

【0039】

* * 【化5】



x及びyは1~5の整数を表わし、RはC_nH_{2n+1}を表わし、nは1~15の整数を表わし、Xは(OC₂H₄)_n-H又は(OC₂H₄)_n(OC₂H₅)_m-Hを表わし、l、n及びmはそれぞれ5~100の整数を表わす。

【0040】例えば式(4)にあってFの一部がHであったりフッ素以外のハロゲン元素であっても良い。

【0041】又、式(5)中の-CH₃がC_nH_{2n+1}で表わされる炭素数nが10以下の低級アルキル基やフェニル基であったり、Hの一部がハロゲン元素で置換されたアルキル基でも良い。更に末端や側鎖の一部が水酸基、スルホン酸基、アミノアルキル基で置換されたものも含まれる。

【0042】かかる浸透剤は本発明のサイジング剤組成物を補強繊維に付与する際のサイジング剤組成物水系溶液の表面張力を好適な範囲に低下せしめる機能を有するものであり、水溶性フッ素化アルキル化合物の単独又は複数の混合物、或は水溶性ポリシロキサン化合物においても同様に単独又は複数の混合物も使用できる。

【0043】更に水溶性フッ素化アルキル化合物と水溶性ポリシロキサン化合物の混合使用も採用し得る。

【0044】本発明では上述した水溶性のフッ素化アルキル化合物及び/又は水溶性のポリシロキサン化合物となる浸透剤を、水溶性若しくは水に対して自己乳化性のあるエポキシ樹脂変成体固形分に対して0.05~5.0重量%添加させることが必須であり、これによりサイジング剤組成物の1%水系溶液の20℃における表面張力を40dyne/cm以下、好ましくは35dyne/cm以下に下げることが可能となる。

【0045】ここにおいて表面張力を低下せしめるため

に添加される浸透剤の量は工業的には少ない程有利であるが0.05重量%以下では十分な効果がない。又浸透剤を5.0重量%以上加えてもそれ以上には表面張力の低下効果がないばかりか、補強繊維を複合材料として用いる際に補強繊維とマトリックスの接着性を妨げる場合もあり危険である。従って浸透剤の添加量は0.05~5.0重量%の範囲が好適である。

【0046】前述のごとく、添加する浸透剤は1種に限らず2種以上を適宜混合して使用できるのは言うまでもないが、2種以上の混合使用の場合であってもこれらの添加量の総量の好適範囲はいずれも0.05~5.0重量%とする。

【0047】有効成分として水溶性フッ素化アルキル化合物又は水溶性ポリシロキサン化合物からなる浸透剤の1種又は2種以上を0.05~5.0重量%含有する水溶性、若しくは水に対して自己乳化性のあるエポキシ樹脂変成体を用いる事、及びその水溶液若しくは水系エマルジョン溶液(以下水系溶液と称する)の表面張力が20℃において40dyne/cm以下、好ましくは35dyne/cm以下であり、かつ水系エマルジョンにあってはそのエマルジョンの平均粒子径が0.5ミクロン以下であって更に3ミクロン以上の粒子を含まない水系サイジング剤溶液を用いることにより補強繊維束を短時間に効果的にサイジングすることが可能となる。

【0048】本発明に係わるサイジング剤組成物の水系

30

40

50

溶液を用いることにより、数百本以上の単繊維からなる補強繊維であっても繊維束の内部に位置する単繊維の表面にまで均一にサイジング剤が付与されるため、複合材を製造する工程においても繊維の集合性が良好に維持され、繊維の切断による毛羽立ちやローラーへの巻き付き、ガイドへの引っ掛かり等の作業上の不都合が著しく改善され、高品質の複合材料を効率よく生産する事が可能となった。

【0049】本発明による補強繊維用サイジング剤組成物に、更に濃度1重量%の水系溶液の20℃における表面張力を40dyne/cm以上に上昇させない範囲で補強繊維の平滑性、集束性を向上させる目的の平滑剤、柔軟剤、集束剤等の改良剤を配合して使用することは一向に差し支えない。

【0050】この目的のために配合される改良剤としては、高級脂肪酸とEOの単独重合体(POE)とのエステル化合物、高級脂肪酸とEOとPOとのブロック又はランダム共重合体(POE/PPPO)とのエステル化合物、高級アルキルアルコールとPOE又はPOE/PPPOのブロック又はランダム共重合体とのエーテル化合物等が挙げられる。そしてこれらの改良剤の配合割合は改良しようとする特性により大幅に異なるが一般にはエポキシ樹脂変成体に対して重量で1/10~20/10の割合である。

【0051】本発明の補強繊維用サイジング剤組成物の工業的な使用に当っては、該組成物を水又は水と有機溶剤との混合液で適宜の濃度、通常は0.1~10重量%に溶解せしめた溶液、又は乳化せしめたエマルジョン溶液として利用される。

【0052】前述した改質剤はサイジング剤組成物水系溶液に後から加えても良いし、サイジング剤組成物と混合してから水又は水と有機溶剤との混合液に溶解しても良い。

【0053】従って本発明のサイジング剤組成物は

- 1) 主剤としての水溶性及び/又は自己乳化性のエポキシ樹脂変成体
 - 2) 特定な水溶性浸透剤
 - 3) 必要により添加される乳化安定剤
 - 4) 必要により配合される改良剤
- で構成される組成物である。

【0054】しかし前述したごとく3)及び4)は必ずしも併用する必要はなく1)及び2)のみの組合せでも差し支えなく、3)及び4)は補完的な効果を奏させる目的で混合使用されるものである。

【0055】

【作用】本発明のサイジング剤組成物の水系溶液を補強繊維のサイジングに適用した時優れた集束性と後工程での操作性、成形品の品質等を高めることの出来る高品質の補強繊維となる理由は、必ずしも明快に説明できていないが、概ね下記の理由によるものと推定している。

【0056】平均粒子径が0.5ミクロン以下という微細な親水性のサイジング物質が、低い表面張力と相俟って補強繊維内部に速やかに浸透して各単繊維の表面に均一にコーティングされるがために、後工程での作業上で派生する補強繊維の損傷を一様に防止し毛羽の発生を抑制すると共に、適度の柔軟性、平滑性を有するばかりでなく、補強繊維を幅広く広げる際に要求される適度の開繊性も備えているためと考えられる。

【0057】

【実施例】本発明をより具体的に説明するために、以下に代表的な実施例を示すが、本発明はこれらの実施例によってその範囲に何ら限定されるものではない。尚以下の実施例に示される%は特に限定のない限りは重量%である。

【0058】本例中、ストランド物性、層間剪断強度(ILSS)、サイジング剤組成物の付着量、エマルジョンの粒子径、表面張力は以下の方法により測定した。

【0059】(1) ストランド物性測定

JIS-7601の方法に従い樹脂溶液としてはエビコート#828/3フッ化ホウ素モノエチルアミン/メチルエチルケトン=100/3/30の混合溶液を用いて樹脂含浸ストランドを作成し、130℃で30分間硬化した後測定した。

【0060】(2) ILSSの測定

試験片は米国ハーキュリーズ社の3501樹脂システムを用いて作成された一方向性プリプレグを積層し、長さ20mm、幅6mm、厚さ2mmのテストビースに成型した。これを3点曲げ試験によりILSSを求めた。

【0061】(3) サイジング剤の付着量測定

サイジング剤組成物を付与した繊維約5gをソックスレー抽出器に入れ、メチルエチルケトンで2時間抽出し、抽出前後の繊維の重量差から算出した。

【0062】(4) エマルジョンの粒子径測定

濃度1重量%のサイジング剤組成物水系溶液について遠心沈降法により粒子径を測定した。装置は堀場粒径分布分析計CAPA-700を用いた。

【0063】(5) 表面張力の測定法

20℃、濃度1重量%のサイジング剤組成物水系溶液についてウィルヘルミー法により求めた。装置は協和科学製表面張力測定器協和CBVP型を用いた。

【0064】実施例 1

16000デニール/12000フィラメントからなるポリアクリロニトリル系ブレカーサーを耐炭化及び炭素化した後、電解酸化法により表面処理し、これを水洗し、ローラーで水分率が約100%(水/炭素繊維=約50/50)になるように絞った後この湿潤状態にある炭素繊維束を下記表1に記載したサイジング剤組成物の水系溶液で処理してから、130℃の熱風式乾燥筒を用いて1分間で乾燥した。尚サイジング剤組成物の濃度は0.6%とし、ローラータッチ法によりサイジング剤組

成物を付与した。サイジング剤組成物の水系溶液で処理されてから乾燥筒に入る迄の時間は3.5秒であった。
 【0065】サイジング剤組成物を付与して乾燥工程を経た炭素繊維束を、直径10mmのクロムメッキされたガイドバーに接触させて上方に直角方向に曲げて引き出し、これをワインダーで巻き取った。巻き取った炭素繊維束

表 1

* 維束の集束性を表1に併記した。尚浸透剤としては前記式(4)で示される水溶性のフッ素化アルキル化合物(商品名サーフロンS-141旭ガラス製)を用いた。

【0066】

【表1】

サンプル No.	サイジング剤の組成 (エポキシ樹脂変成体)	サイジング剤の 付着量 (%)	フッ素系浸透剤 の添加量 (%)	表面張力 (dyne/cm)	集束性
1比較例	POE (30) ビスフェ ノールAグリシジルエー テル (水溶液)	0.56	0	45	不良
2本発明	同 上	0.60	0.05	39	ほぼ良
3本発明	同 上	0.55	0.10	36	ほぼ良
4本発明	同 上	0.61	0.25	26	良
5本発明	同 上	0.50	0.50	25	良
6本発明	同 上	0.58	1.0	25	良
7本発明	同 上	0.54	1.5	25	良
8比較例	エポキシ樹脂 (MW47 0) + ノニオン系乳化剤 (エマルジョン)	0.60	0	43	不良
9比較例	エポキシ樹脂 (MW47 0) + ノニオン系乳化剤 (エマルジョン)	0.62	0.25	28	不良

【0067】この結果から明らかなように水溶性フッ素化アルキル化合物からなる浸透剤を0.05重量%以上添加して表面張力を下げたものは炭素繊維の集束性が良好であった。一方浸透剤を添加しない比較例(サンプルNo. 1及び8)に示したものは、ガイドバーに接触させて繊維束を広げると繊維束の内部に位置していた部分

50

にはサイジング剤が十分浸透していないために集束性が劣るだけでなく、毛羽の発生も目立つものであった。

【0068】尚ここで用いたサンプルNo. 1~7のサイジング剤組成物は水溶性であるため水溶液は透明であり粒子は認められない。

【0069】一方比較例のサンプルNo. 8及び9は市

販のエポキシ樹脂（ビスフェノールAグリシジルエーテル、平均分子量470）をノニオン系乳化剤を用いて乳化したエマルジョンであり、その粒子径を測定したところ平均粒子径は0.76ミクロンであり、3ミクロン以上の粒子が7%含まれていた。このものを走査型電子顕微鏡で観察すると炭素繊維束の表面にサイジング剤の粒子が偏在しているのが確認された。

【0070】比較例サンプルNo. 9は比較例サンプルNo. 8に本発明と同じ浸透剤を添加したものであり、サイジング剤エマルジョン溶液の表面張力が低下するために、サンプルNo. 8よりやや集束性が改善されるもののサイジング剤の粒子が偏在するため本発明より集束性は劣る。

【0071】サンプルNo. 1（比較例）は水溶性サイジング剤であるが、水溶液の表面張力が高いために繊維束の内部への浸透性が悪く、内部に位置した繊維の集束性は不良であり、ガイドバーで繊維束を広げる際に毛羽の発生が顕著であった。

【0072】又、サンプルNo. 8（比較例）もサンプルNo. 1と同様に集束性が悪く毛羽立ちが多かった。

サンプルNo. 9はサンプルNo. 1及び8よりは毛羽が少なかったが本発明のサンプルNo. 2～7には及ばなかった。

【0073】実施例 2

アクリロニトリル98%、メタアクリル酸2%からなる共重合体を紡糸して得た単糸デニール0.8/12000フィラメントのプレカーサーを、220℃、235℃、250℃の熱風循環式耐炎化炉で各20分間滞留せしめて耐炎化した後、最高温度500℃、1000℃、1400℃の炭素化炉を用いて連続的に炭素化せしめた。この炭素化繊維を重炭酸アンモニウムを電解質とする電解酸化法により表面処理を施した後、水洗しローラーで水分率約100%になるように絞り、実施例1と同じ浸透剤を0～5.5%含有するPOE(30)ビスフェノールAグリシジルエーテルの1.3%水溶液でサイジングし乾燥した。こうして得た炭素繊維についてストランド強度及びILSSを測定し、その結果を表2に示した。

【0074】

【表2】

表 2

サンプル No.	浸透剤の添加量 (%)	表面張力 (dyne/cm)	サイジング剤 の付着量 (%)	ストランド強度 (kg/mm ²)	ILSS (kg/mm ²)
10比較例	0	45	1.2	550	10.3
11本発明	0.05	39	1.1	561	11.8
12本発明	0.10	36	1.3	569	12.0
13本発明	0.25	26	1.2	575	12.5
14本発明	0.50	25	1.3	570	13.0
15本発明	1.0	25	1.3	572	12.0
16本発明	2.5	25	1.2	568	12.0
17本発明	5.0	25	1.4	563	11.2
18比較例	5.5	25	1.3	557	10.5

【0075】表2から明らかなように本発明に係わるサンプルNo. 11~17の強度、ILSSは浸透剤を添加しない比較例サンプルNo. 10に対して勝れている。

【0076】一方浸透剤を5.5%添加したサンプルNo. 18はややILSSが低下した。

【0077】浸透剤を必要以上に沢山加えてもサイジング剤組成物水溶液の表面張力は25dyne/cm以下には低下せず、むしろILSSの低下が認められるという弊害が生じるので、浸透剤の添加量は0.05~5.0%が適当である。

【0078】実施例 3

水溶性エポキシ樹脂変成体〔POE(30)ビスフェノールAグリシジルエーテル〕に、浸透剤として水溶性ポリシロキサン〔式5で示されるポリシロキサンでRはC、H、Xは(C₂H₄O)、l=15、x=30、y=3〕を0~2%添加したサイジング剤組成物水溶液の表面張力を測定し、その結果を表3に示した。水溶性ポリシロキサン系の浸透剤を添加することにより、サイジング剤組成物水溶液の表面張力は好適に低下した。

【0079】

表 3

浸透剤の添加量 (%)	表面張力 (dyne/cm)
0	45.0
0.1	40.4
0.25	38.7
0.5	37.0
1.0	35.0
2.0	30.7

【0080】実施例 4

水に対して自己乳化性のあるエポキシ樹脂変成体〔POE (5) ビスフェノールAグリシジルエーテル〕に実施例1及び3と同じ浸透剤を添加し、その1%溶液の表面張力を測定した。結果を表4に示した。浸透剤の添加に*

*よりサイジング剤組成物水溶液の表面張力は明らかに低下した。このサイジング剤組成物水溶液中のエマルジョンはいずれも平均粒子径は0.1ミクロンであり、3ミクロン以上の粒子は検出されなかった。

【0081】

表 4

浸透剤の添加量 (%)	表面張力 (dyne/cm)	
	実施例1のフッ素系浸透剤	実施例3のポリシロキサン系浸透剤
0	46.5	46.5
0.1	35.4	42.2
0.2	27.8	38.6
0.5	27.3	37.2
1.5	26.7	34.3

【0082】実施例 5

サイジング剤組成物として、POE (30) ビスフェノールAグリシジルエーテル/POE (15) ロジンエステル=2/1の混合物の1.5%水溶液にフッ素系浸透剤 (サーフロンS-141) 0.5%加えたものを使用した他は実施例2と同様に処理して得た炭素繊維は、集束性が良好でありブリブレグの加工工程でも毛羽立つこともなく商品価値の高い1平方メートル当り75グラムの薄いブリブレグシートが得られた。ここで用いたサイジング剤組成物の水溶液の表面張力は30 dyne/cmであった。又炭素繊維のストランド強度は570 kg/mm²、ILSSは12.8 kg/mm²であった。このような適度の集束剤を配合すると複合材の加工工程での取り扱いはいより容易になる。

30 【0083】実施例 6

サイジング剤組成物として、POE (30) ビスフェノールAグリシジルエーテルを用い、この1%水溶液に対してアルコール又はメチルエチルケトンを経5/5、90/10の容量比率になるように混合した溶液について、浸透剤の添加による表面張力の低下効果を明らかにした。この結果は表5に示した。尚浸透剤としては実施例1と同じものを使用した。この結果から明らかなように単に表面張力の低い有機溶剤を混合しただけではサイジング剤溶液の表面張力を本発明の範囲にまで低下させることは困難であり、適切な浸透剤を併用することによりはじめて達成されることが理解される。

【0084】

【表3】

表 5

	有機溶剤の混合比率	浸透剤の添加量 (%)	表面張力 (dyne/cm)
比較例	有機溶剤の添加なし	0	43.0
比較例	エチルアルコール 5%	0	41.6
比較例	同上 10%	0	41.3
比較例	メチルエチルケトン 5%	0	40.8
比較例	同上 10%	0	38.2
本発明	エチルアルコール 10%	0.25	25.1
本発明	メチルエチルケトン 10%	0.25	24.6
本発明	有機溶剤の添加なし	0.25	24.8

【0085】実施例 7

直径9ミクロンの単糸10000本からなるアルミナ長繊維（住友化学製）に実施例5と同一のサイジング剤を0.8%付与した後130℃の乾燥筒で連続的に乾燥し、これをワインダーで巻き取った。サイジング浴槽における浸漬時間が2.5秒と極く短時間であるにもかかわらず繊維束の内部まで均一にサイジングされているため、得られたアルミナ繊維は毛羽立ちが非常に少なく適度な集束性があり、ブリブレグやフィラメントワインディング等の後加工での操作性が優れていた。一方浸透剤を添加しなかったPOE(30)ビスフェノールAグリシジルエーテル/POE(15)ロジンエステル=2/1の混合物の1.5%溶液（表面張力43dyne/cm）で同様に処理したものは、繊維束の内部にサイジング剤の付与されていない部分があるため、ワインダーでの繊維の損傷が目立ち外觀が良くなく商品価値の劣るも

30 のであった。

【0086】

【発明の効果】本願発明は、特定のエポキシ樹脂変成体及び浸透剤を必須成分とした組成物とすることにより該変成体の平均粒子径及び浸透剤による表面張力の適切な設定の効果が相俟って、サイジングの対象が疎水性の補強繊維束であっても短時間に容易に繊維束の内部にまでサイジング剤を均一に付与することが可能となった。

40 【0087】更に本発明のサイジング剤組成物水系溶液は、引火性や人体への有害性が問題となる程の有機溶剤を使用しないので、作業環境や作業の安全性の点からも好適なサイジング剤組成物を提供し得るため、補強繊維に対して工業的に有利なサイジングを可能とした。尚補強繊維としては炭素繊維のみならずアラミド繊維、全芳香族ポリエステル繊維、ガラス繊維、アルミナ繊維等の多くの繊維にも好適に適用される。